

UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Fakultät für Physik und Astronomie

BERICHT ZUM PROJEKTPRAKTIKUM B
**UPS-Untersuchungen zur
Energiedispersion in TiOCl**

von:

Rintaro Ono

geboren am 21.01.1984

in Tokyo (Japan)

Hochschullehrer:

Prof. Dr. R. Claessen

Betreuer:

Dr. M. Sing

S. Glawion, M. Sc

April 2006

Institut für Experimentelle Physik - Lehrstuhl IV



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Photoelektronenspektroskopie	2
2.1.1	Grundlagen	2
2.1.2	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	5
2.2	Mott-Isolator	7
2.3	Grundlegende Eigenschaften von Titanoxychlorid	8
3	Experimentelle Durchführung	11
3.1	Allgemeine Vorbereitungen	11
3.1.1	Präparation der Proben	11
3.1.2	Aufbau der Ultrahochvakuumanlage und Transfer	13
3.2	Untersuchung mittels XPS	14
3.3	Untersuchung mittels UPS	16
3.3.1	Vorbereitung der Messung	16
3.3.2	Die ARPES-Messung	18
3.3.3	Probleme bei der Messung	19
3.3.4	Auswertung der ARPES-Messung	20
4	Zusammenfassung und Ausblick	23
	Abbildungsverzeichnis	25
	Tabellenverzeichnis	26
	Literaturverzeichnis	27

1 Einleitung

Im Frühjahr 2006 hatte ich im Rahmen des Fortgeschrittenen Praktikums B die Gelegenheit über einen sechswöchigen Zeitraum hinweg, am Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV tätig zu sein. Unter Herrn Prof. Dr. Ralph Claessen hatte ich dort die Möglichkeit, mich mit dem Thema „UPS-Untersuchungen zur Energiedispersion in Titanoxychlorid (TiOCl)“ zu beschäftigen. Dies ist eine Thematik mit der sich bereits Herr Dr. Michael Sing und Herr Sebastian Glawion, M. Sc., sowie Herr Dr. Markus Hoikins von der Universität Augsburg intensiv auseinandergesetzt haben. Insofern konnte ich in dieser Zeit speziell mit Herrn Glawion eng zusammen arbeiten, der auf diesem Gebiet eine Promotionsarbeit schreibt. Als weiterer Projektpraktikant hat sich Alexander Schubert mit der Alkalimetallinterkalation an TiOCl beschäftigt. Da die beiden Themen sehr nahe beieinander liegen, wurden im Verlauf des Praktikums viele Versuche gemeinsam durchgeführt und zusammen ausgewertet.

Im allgemeinen ist die elektronische Struktur eines Materials verantwortlich für den Umstand, ob es sich um einen Isolator oder ein Metall handelt. Nun handelt es sich bei TiOCl, obwohl man metallische Eigenschaften erwarten würde, um einen Isolator. Die Untersuchungen an TiOCl bezogen sich zunächst auf die Aufklärung der grundlegenden Materialeigenschaften, damit weiterführende Forschung an dem Material betrieben werden kann. Dabei zwei Generationen von TiOCl-Kristallen verwendet: welche die aus Augsburg stammen und relativ neue Kristalle aus Würzburger Zucht. Durch die anschließende Interkalation mit einem Alkalimetall (in diesem Fall Natrium) erhofft man sich nun eine Veränderung der elektronischen Struktur und eventuell sogar den Übergang in eine supraleitende Phase. Dieses ist jedoch nur ein Ausblick auf die vorhandenen Möglichkeiten, die im Anschluss an die Untersuchungen machbar sind.

Im Laufe des Praktikums konnte man einen Einblick in die gegenwärtige Forschung der Experimentellen Physik gewinnen, wobei die Atmosphäre und Größe des Lehrstuhls sicher eine entscheidende Rolle gespielt hat. Dadurch, dass es sich um einen jungen Lehrstuhl handelt, der erst kürzlich von Augsburg nach Würzburg kam, war eine andauernde Kommunikation der Mitarbeiter sowohl im Fachlichen als auch im Privaten vorhanden, so dass man während der Zeit nicht nur mit der zugeteilten Aufgabe beschäftigt war, sondern gleichzeitig mit anderen Themengebieten konfrontiert wurde.

Im Folgenden soll nun die grundlegende Theorie der UPS-Untersuchung sowie die bereits bekannten Eigenschaften des TiOCl erläutert werden und im Anschluss die Vorgehensweise und experimentellen Befunde bei der konkreten Untersuchung des Materials beschrieben werden.

2 Theoretische Grundlagen

An dieser Stelle sollen die theoretischen Grundlagen erläutert werden, die bei der Durchführung der Experimente notwendig sind. Dabei wird zunächst auf die Prinzipien der Photoelektronenspektroskopie eingegangen. Im Anschluss daran soll das Phänomen des Mott-Isolators behandelt werden, das eine besondere Rolle bei dem vorliegenden Material besitzt. Zum Abschluss der theoretischen Abhandlung werden die bereits bekannten Eigenschaften von Titanoxychlorid aufgelistet, die als Grundlage zu den experimentellen Untersuchungen des Materials dienen.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

2.1.1 Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie (im folgenden PES=PhotoElectronSpectroscopy) beruht auf dem Prinzip des Photoeffekts (auch *lichtelektrischer Effekt* genannt), der erstmals 1886 von H. Hertz beobachtet und anschließend von seinem Assistenten W. Hallwachs detailliert untersucht wurde. Dabei wurde festgestellt, dass Metalle Elektronen an die Umgebung abstrahlen, wenn sie mit Licht bestrahlt werden. Hierbei hängt die kinetische Energie der freiwerdenden Elektronen davon ab, welche Frequenz und nicht welche Intensität das einstrahlende Licht besitzt. Dieser lichtelektrische Effekt konnte bis zur Formulierung der Quantenhypothese 1905 von A. Einstein nicht erklärt werden. Einstein postulierte den Teilchencharakter von Licht und erhielt für diese Arbeit 1921 den Nobelpreis für Physik.

Bei dem Prozess erfolgt eine Übergabe der Energie eines Photons an ein frei bewegliches Elektron im Material. Ist der absorbierte Energiebetrag des Elektrons nun größer als eine benötigte, materialspezifische Austrittsarbeit, so kann das Elektron die Materialoberfläche verlassen. Die Energie dieses ausgetretenen Elektrons kann mit einem Detektor gemessen werden. (siehe auch Abbildung 2.1)

Für die kinetische Energie des ausgetretenen Elektrons gilt dabei die Beziehung [01]:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi. \quad (2.1)$$

Dabei steht ν für die Frequenz des einstrahlenden Lichts, E_B für die Bindungsenergie des Elektrons bezüglich des Ferminiveaus des Materials und ϕ ist die materialspezifische Austrittsarbeit. Die Energie E_B wird allgemein in einem Festkörper benötigt, da man nicht davon ausgehen kann, dass es im Material bereits frei bewegliche Elektronen gibt. In einem solchen Fall muss zunächst das Elektron aus seinem gebundenen Zustand herausgehoben werden. Dabei spiegelt

die kinetische Energie des detektierten Elektrons die Bandstruktur des Materials wieder, wie man auch anhand von Abbildung 2.2 erkennen kann.

Somit lassen sich mittels PES genaue Informationen über die elektronische Struktur eines Festkörpers gewinnen, weshalb diese Methode zu einem der bedeutendsten Hilfsmittel bei den Untersuchungen geworden ist. Dabei differenziert man die PES-Methoden in Abhängigkeit von der Frequenz ν des zur Anregung verwendeten Lichtes. Diese Unterschiede ergeben sich je nach dem, welche elektronischen Strukturen (Valenzband, Rumpfniveau) des Festkörpers einen besonders interessieren.

Bei der **Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy** (kurz UPS) wird ultraviolettes Licht mit einer Photonenenergie von bis zu 100eV verwendet. Diese Methode hat den Vorteil, dass Elektronen im Rumpfniveau nicht beeinflusst werden können und nur diejenigen austreten, die sich bereits im Valenzband des Festkörpers befinden. Dadurch wird eine detaillierte Untersuchung der Valenzbandstruktur ermöglicht.

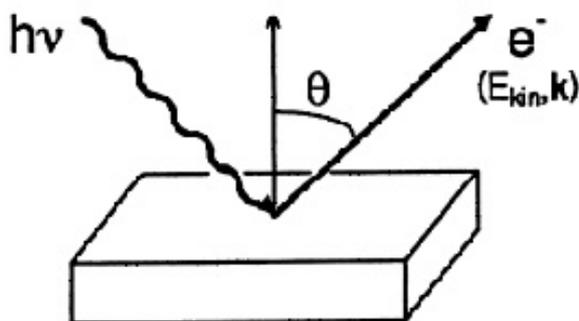


Abbildung 2.1: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie - [01]

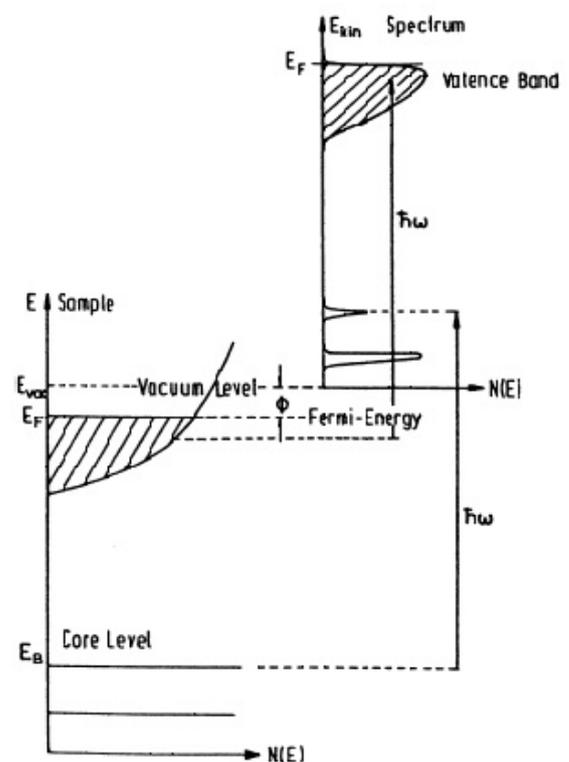


Abbildung 2.2: Energieverteilung der Photoelektronen [01]

Als weitere Möglichkeit gibt es die Methode der **X-Ray Photoelectron Spectroscopy** (deutsch: Röntgenstrahl Photoelektronen Spektroskopie). Hierbei werden deutlich höhere Photonenenergien von bis zu 10keV verwendet. Diese Strahlen haben genügend Energie, um die Elektronen

aus dem Rumpfniveau anzuregen.¹

Es gibt außerdem noch die von K. Siegbahn entwickelte Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eines gegebenen Materials (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis), die jedoch für unsere Experimente von geringerer Bedeutung ist, so dass sie an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt wird.

Bei dem Austrittsprozess kann es nun passieren, dass manche Elektronen nicht direkt austreten können, sondern erst an anderen Teilchen im Festkörper inelastisch streuen und danach als sog. Sekundärelektronen detektiert werden. Dieser Umstand wird in der universellen Kurve verdeutlicht (siehe Abbildung 2.3), die die mittlere freie Weglänge eines Photoelektrons in Abhängigkeit von seiner Energie darstellt. Für UPS-Messungen, bei denen Elektronen in einem Bereich von ca. 40eV gemessen werden, hat dies zur Folge, dass die mittlere freie Weglänge nahezu minimal ist. Das bedeutet, dass die gesamten Messungen extrem oberflächenempfindlich sind. Wäre die Oberfläche mit Fremdatomen verschmutzt, so könnte man nur einen Bruchteil der Elektronen vom eigentlichen Material direkt detekrieren und man würde keine repräsentativen Daten erhalten. Um diese unangenehmen Effekte zu minimieren, werden solche Experimente im **UltraHochV**akuum bei typischerweise 10^{10}mbar durchgeführt, da bei geringen Drücken die Verschmutzung der Oberfläche erst nach einer relativ langen Zeit eintreten (siehe Tabelle 2.1). Damit nicht bereits verunreinigte Proben unter UHV-Bedingungen gemessen werden, müssen diese Proben häufig in der UHV-Kammer präpariert werden.

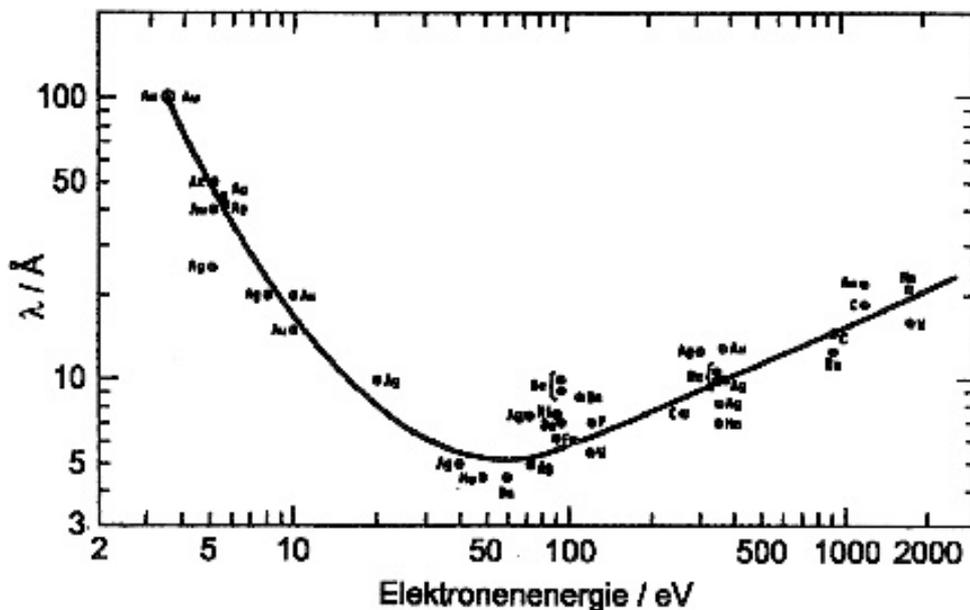


Abbildung 2.3: Universelle Kurve

¹Es gibt auch die Möglichkeit der weichen Röntgenstrahlung, bei der die Photonen eine wesentlich geringere Energie mit sich führen. Dabei ist jedoch die Unschärfe der Messung wesentlich höher als bei UPS-Messungen, so dass im niederenergetischen Bereich bevorzugt ultraviolettes Licht verwendet wird.

Druck p [mbar]	Zeit t [s]
1000	$6 \cdot 10^{-9}$
1	$6 \cdot 10^{-6}$
10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$
10^{-6}	6
10^{-9}	$6 \cdot 10^3$

Tabelle 2.1: Zeit zur Bildung einer Monolage von Restgas-Adsorbaten in Abhängigkeit vom Druck - [03]

Ein Effekt oberflächenempfindlicher Messungen ist dabei der große Unterschied zwischen den Volumeneigenschaften und den Oberflächeneigenschaften. Wie aus Abbildung 2.4 deutlich wird, ist eine Messung umso oberflächensensitiver, je größer der Messwinkel wird.

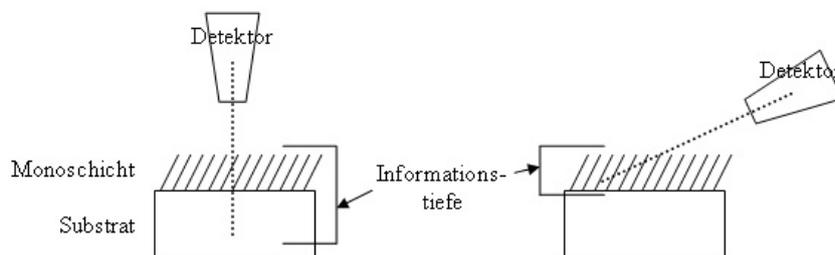


Abbildung 2.4: Vergößerung der Oberflächenempfindlichkeit bei Steigerung des Messwinkels - [07]

2.1.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Unter winkelaufgelöster PES (ARPES=Angular Resolved Photoelectron Spectroscopy) versteht man eine Messmethode, bei der der Lichtstrahl nicht senkrecht zur Probe (genannt *Normal Emission*) eingestrahlt wird, sondern in einem Winkel ϑ relativ zum senkrechten Einfall. Die gemessene Intensität kann hierbei in Abhängigkeit von dem Winkel ausgewertet werden. Im Folgenden soll nun davon ausgegangen werden, dass der zur Untersuchung vorliegende Festkörper ein Kristall mit bekannter Orientierung ist. Diese Annahme erfolgt aufgrund der Tatsache, dass man die gemessenen Elektronenimpulse bestimmten Richtungen in der Brillouinzone des Kristalls zuordnen will. Hätte der Kristall keine Orientierung, so würde man bei einer winkelaufgelösten Messung keine signifikanten Unterschiede in der Form der Kurve erkennen können (siehe Abbildung 2.5). Neben den Bindungsenergien sind dann auch Aussagen über die Bandstruktur $E(\vec{k})$ des vorliegenden Kristalls mit Hilfe des Impulsvektors \vec{k} möglich.

Bei diesem Verfahren spielt der Übergang des Elektrons vom Kristall in das Vakuum eine entscheidende Rolle. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Medien (Kristall/Vakuum) kommt es zur Brechung der Elektronenstrahlen (Abbildung 2.6). Da zwischen dem Kristall und dem Vakuum eine Potentialstufe vorhanden ist, ändert sich die Normalkomponente $k_{\perp}^{\vec{k}}$ des Vektors, so dass über diesen Normalanteil des Impulsvektors keine Rückschlüsse auf den ursprünglichen

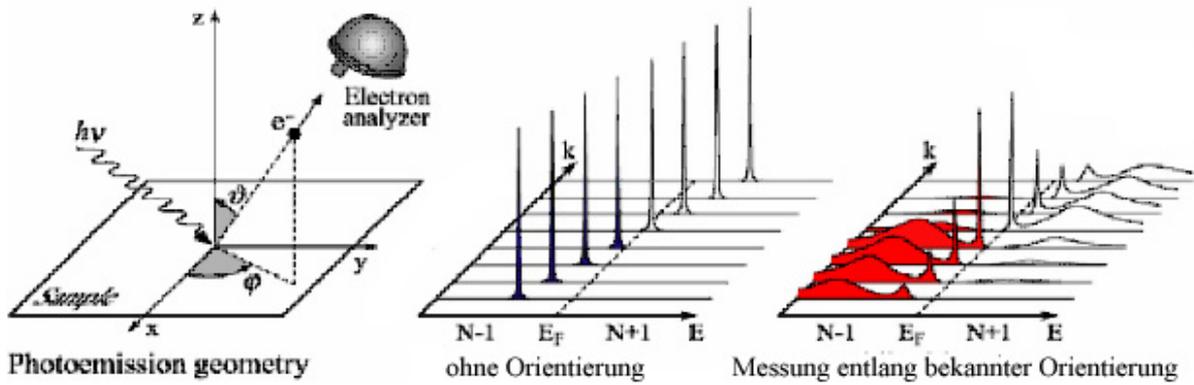


Abbildung 2.5: Schema einer ARPES-Messung an Probe mit und ohne Orientierung - [02]

Vektor möglich sind. Im Gegensatz dazu ändert sich die zur Oberfläche des Kristalls parallele Komponente \vec{k}_{\parallel} des Vektors nicht, da in dieser Richtung die Translationssymmetrie nicht gebrochen ist. Aus der Energiedispersionsrelation für freie Elektronen erhält man dann für die Parallelkomponente die Beziehung [01]:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} \Rightarrow |\vec{k}_{\parallel}| = \sqrt{\frac{2m_e E_{kin}}{\hbar^2}} \cdot \sin \vartheta = 0.5123 \sqrt{E_{kin}} \cdot \sin \vartheta \quad (2.2)$$

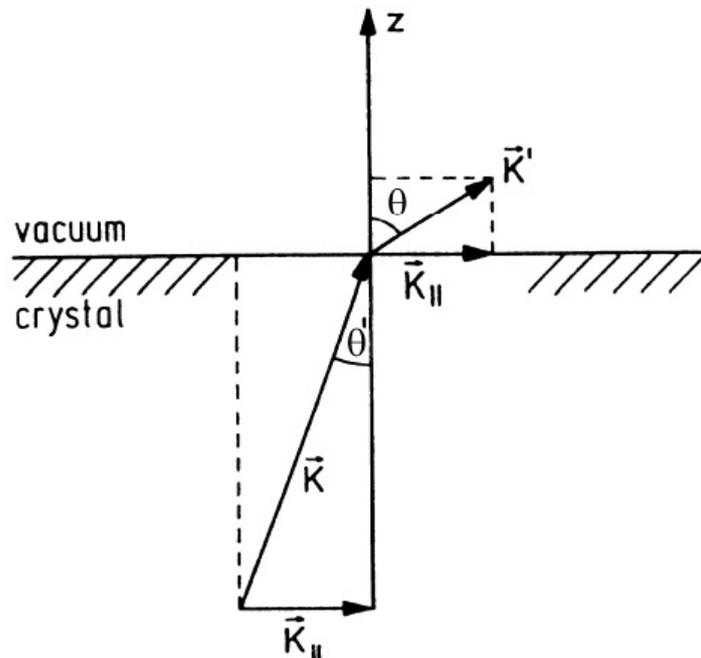


Abbildung 2.6: Übergang des Elektronenstrahls von Kristall zu Vakuum - [01]

Misst man nun die kinetische Energie der aus dem Kristall ausgetretenen Elektronen, so kann man folglich nicht auf die senkrechte, wohl aber auf die zur Oberfläche parallele Impulskomponente zurückschließen. Aus Formel (2.2) kann man weiterhin folgern, dass bei einem festen

Winkel eine sinnvolle Auflösung des \vec{k} nur dann möglich ist, wenn die kinetische Energie der Elektronen und somit die Anregungsenergie der einstrahlenden Photonen hinreichend klein ist. Daher ist es bei der experimentellen Durchführung einer ARPES-Messung sinnvoll ultraviolettes Licht als Strahlungsquelle zu verwenden.

2.2 Mott-Isolator

Wie aus der Wilson-Regel bekannt ist, verhalten sich Festkörper mit einer ungeraden Anzahl von Valenzelektronen metallisch und solche mit einer geraden Valenzelektronenzahl wie ein Isolator [03]. Nun gibt es jedoch Materialien, die diese Regel nicht erfüllen. So gibt es einerseits Materialien wie z.B. Graphit, die trotz gerader Elektronenzahl metallische Eigenschaften aufweisen, und andererseits Verbindungen (z.B. Cuprate), die ungeachtet ihrer ungeradzahligen Anzahl von Elektronen, (bei Raumtemperaturen) als Isolatoren gelten.

Dieser Umstand kann nur durch eine Erweiterung des Bändermodells erklärt werden, das bei der Postulierung der Wilson Regel die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen als vernachlässigbar klein angenommen hat. Denn genau diese Wechselwirkung ist dafür verantwortlich, dass in manchen Materialien isolierende Effekte auftreten.

Berücksichtigt man nun die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander, so stellt man fest, dass bei einem Übergang eines Elektrons in ein bereits einfach besetztes Orbital eine Arbeit U verrichtet werden muss, die genau der Wechselwirkungsenergie entspricht. In Abbildung 2.7 ist wird dieser Umstand schematisch dargestellt. t ist dabei das Hüpfmatrixelement, das die „Hüpfrate“ eines Elektrons in einen unbesetzten Nachbarzustand beschreibt.

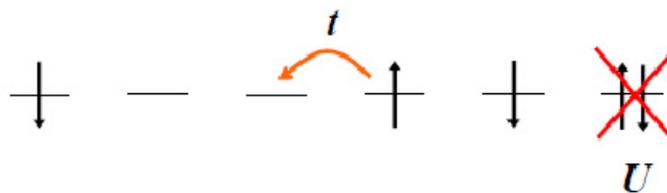


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Übergänge in einem Mott-Isolator

Zusammenfassend kann man die Gegebenheit auch als Hamiltonoperator formulieren:

$$\mathcal{H} = t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.3)$$

Hierbei sind $c_{i\sigma}^{\dagger}, c_{j\sigma}$ die Erzeuger und Vernichter eines Zustands am Ort i , bzw. j und $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$ die entsprechenden Zähloperatoren.

Aufgrund der Tatsache, dass es eine Vielzahl von Materialien gibt, in denen die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigbar ist, muss U von dem entsprechenden Stoff

abhängen. Verfügt das Band, in dem sich das Elektron befindet bereits über genügend Energie um die Wechselwirkungsenergie aufzubringen, so kann ein Übergang ohne Hinzunahme äußerer Energien erfolgen. Im wesentlichen berechnet sich U also aus der Differenz der Ionisationsenergie I und der Elektronenaffinität A des Materials. Stellt man nun die Wechselwirkungsenergie U in Abhängigkeit von der Bandbreite W dar, so gilt $U = 0$ genau dann, wenn $W = U$ ist. Daraufhin kann das bisherige Bändermodell erweitert werden, indem man oberhalb des Punktes mit $W = U$ das **Upper Hubbard Band** und unterhalb das **Lower Hubbard Band** definiert (siehe Abbildung 2.8).

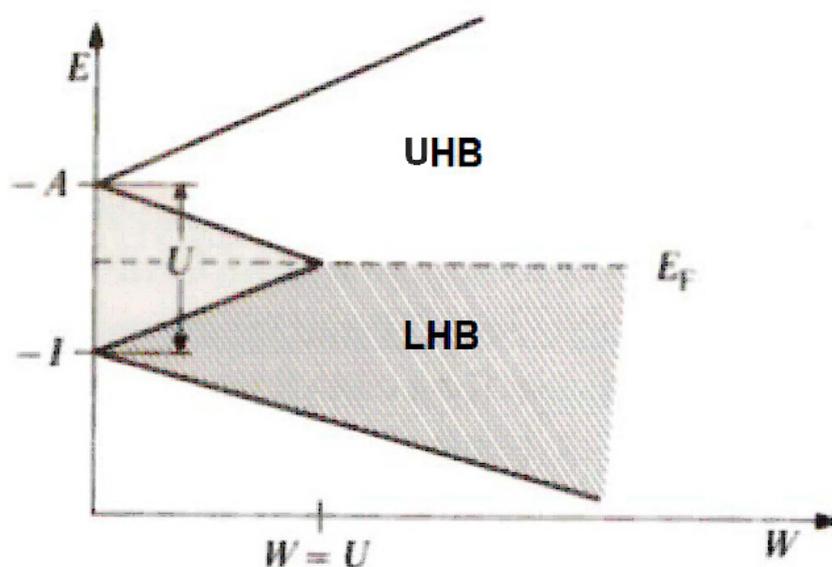


Abbildung 2.8: Erweiterung des Bändermodells durch die Hubbard Bänder

2.3 Grundlegende Eigenschaften von Titanoxychlorid

An dieser Stelle sollen die bereits bekannten Eigenschaften von TiOCl in möglichst kurzer Form dargestellt werden. Dabei stellt Abbildung 2.9 zur Veranschaulichung die Kristallstruktur von TiOCl dar.

Die Präparation und strukturelle Aufklärung von TiOCl geschah zum ersten Mal vor ca. 50 Jahren. TiOCl kristallisiert in Ti-Doppellagen und hat dementsprechend eine zweidimensionale Struktur. Betrachtet man eine Doppellage, so ist sie in der c -Richtung zur nächsten Doppellage durch eine relativ große van-der-Waals Lücke getrennt. Dadurch kommt es zu einer Einschränkung der magnetischen und elektrischen Kopplungen im Kristall auf die ab -Ebene. Weiterhin ist aufgrund der Anordnung der Atome im Kristall eine Quasi-Eindimensionalität entlang der b -Achse gegeben. Der Kristall hat somit eine definierte Orientierung und ist somit geeignet für experimentelle ARPES-Untersuchungen. Man erwartet hierbei eine nicht verschwindende elektronische Dispersion bei einer Messung entlang der b -Achse.

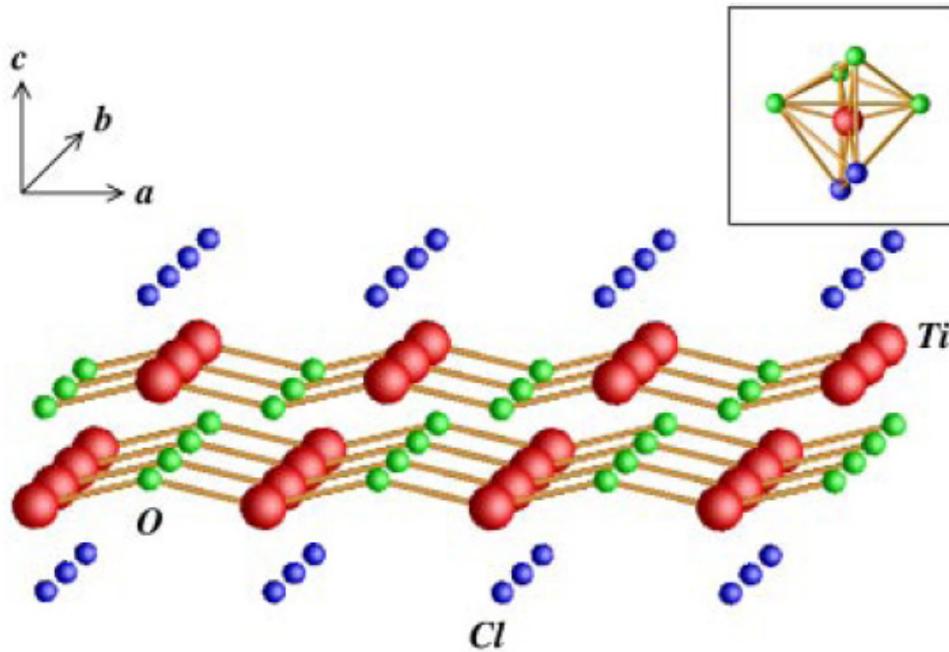


Abbildung 2.9: Kristallstruktur von TiOCl - [04]

In der Anordnung wird ein Ti-Atom von vier O-Atomen und zwei Cl-Atomen umgeben. Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenzen kommt es zu einer Verzerrung der oktaedrischen Formation. Dabei betragen die Abstände der Atome untereinander $d(\text{Ti} - \text{O}_{\text{apical}}) = 1.95\text{\AA}$, $d(\text{Ti} - \text{O}_{\text{equatorial}}) = 2.25\text{\AA}$ und $d(\text{Ti} - \text{Cl}) = 2.32\text{\AA}$. Für den Winkel gilt $\angle(\text{O}_{\text{apical}} - \text{Ti} - \text{O}_{\text{apical}}) = 153^\circ$. In einer perfekten oktaedrischen Struktur spaltet sich das d -Orbital in ein niederenergetisches Triplett $t = (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ und ein höherenergetische Doublett $e_g = (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ auf. In dieser verzerrten Form des TiOCl erfolgt eine weitere Aufspaltung in die niedrigen d_{xy} und die höheren d_{xz}, d_{yz} Energieniveaus. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass im elektronischen Grundzustand nur die Ti- d_{xy} Orbitale besetzt sind [04]. Diese Voraussage wurde durch polarisationsabhängige optische Spektroskopie [05] und Photoemission experimentell verifiziert [06]. Nun hängt die elektronische Struktur von der Trivalenz des Ti-Atoms ab, d.h. es liegt eine $3d^1$ Konfiguration vor. Aufgrund der ungeradzahlig Besetzung würde man nun gemäß der Wilson-Regel eine metallische Charakteristik des Grundzustands erwarten. Tatsächlich ist TiOCl aber hochgradig isolierend und weist eine Energielücke von ca. 2eV auf. Die elektronischen Korrelationen in der 3d-Schale machen TiOCl zu einem Mott-Isolator. Des weiteren lässt sich wegen der Quasi-Eindimensionalität eine Spinanregungslücke bei tiefen Temperaturen vermuten, die sich durch das Auftreten einer Spin-Peirls-Phase erklären lassen.

Da es sich bei vielen Supraleitern um präparierte Mott-Isolatoren handelt, kommt nun die Frage auf, ob nicht auch TiOCl durch geschickte Präparation in eine supraleitende Phase übergeführt werden kann. Dabei gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten: Die Interkalation mit einem Alkalimetall und die Dotierung mittels chemischer Substitution. Im ersteren Fall werden durch

Interkalation beispielsweise Na-Atome in die van-der-Waals Lücken gebracht, im zweiten Fall wird ein einzelnes Ti-Atom in der Doppellage durch beispielsweise Vanadium oder Scandium ersetzt. Diese Veränderung in der elektronischen Struktur könnte einen bandfüllungsinduzierten Metall-Isolator-Übergang hervorrufen.

Diese Erwartungen prägten den Begriff des Übergangsmetall-Oxyhalogenids, zu dem auch TiOCl gehört. Neben TiOCl sind noch VOCl und FeOCl als isostrukturelle Oxychloride der Übergangsmetalle und TiOBr als weiteres Übergangsmetall-Oxyhalogenid genauer bekannt. Bei anderen Verbindungen (z.B. MnOCl , CrOCl) sind bisher nur vereinzelt Informationen gegeben.

3 Experimentelle Durchführung

In Kapitel 2 wurden die theoretischen Grundlagen erläutert, die die gegenwärtigen Kenntnisse in der Thematik widerspiegeln. Nun soll die experimentelle Durchführung der Messung beschrieben werden. Dabei wird zunächst erklärt, wie die Proben vorbereitet werden bevor sie in die UHV-Kammer eingeschleust werden können. Daraufhin, wie die XPS-Untersuchung erfolgt, anhand der man entscheidet, ob eine UPS-Untersuchung, die darauf folgen würde, lohnenswert ist.

Die Proben, die dabei verwendet wurden, stammen zum einen aus Augsburg, wo die Arbeitsgruppe vorher tätig war, und zum anderen aus einer Würzburger Zucht. In der Regel werden ca. sechs Wochen benötigt, bis die Ausgangsmaterialien in geeigneter Weise kristallisiert sind, bevor man sie untersuchen kann.

3.1 Allgemeine Vorbereitungen

3.1.1 Präparation der Proben

Zu Beginn einer Messung muss ein Kristall gewählt werden, der auf einen Aluminiumstempel aufgeklebt werden soll. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Kristall eine möglichst glatte Oberfläche besitzt und der Größe von ca. $2.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ des Aluminiumstempels entspricht. Hierbei ist zu bemerken, dass brauchbare Kristalle in der Regel nicht größer als $7\text{mm} \times 4\text{mm}$ werden. Da es selbstverständlich nicht immer den perfekten Kristall gibt, werden die Überstehenden Kanten des Stempels mit einer Diamantfeile abgeschliffen und der Untergrunds dem Kristall angepasst. Bevor man nun den Kristall auf den Stempel mit Silberleitkleber aufklebt, muss die seine Orientierung bestimmt und dementsprechend auf dem Stempel angeordnet werden. Dies geschieht, weil man innerhalb der UHV-Kammer den Stempel nicht mehr drehen kann und somit eine Justage im nachhinein nicht möglich ist. Die Orientierung, d.h. die b-Achse, des TiOCl -Kristalls, wird durch feine, silberne Striche auf der Kristalloberfläche deutlich, die man erkennen kann, wenn man den Kristall schräg ins Licht hält. Als Klebematerial könnte man theoretisch auch normalen Epoxidharzkleber verwenden. Da es sich bei TiOCl jedoch um einen Isolator handelt, wie in 2.3 festgestellt wurde, hätte die Verwendung eines nicht leitfähigen Klebers unangenehme Nebenwirkungen. Die Probe würde sich aufgrund der austretenden Elektronen im Laufe der Zeit aufladen und man würde eine Verschiebung der Spektren beobachten. Diese Aufladung kann man nicht vollkommen verhindern, aber man kann sie minimieren, weshalb statt dem isolierenden Epoxidharzkleber der leitfähige Silberleitkleber verwendet wird. Als weitere Maßnahme gegen die Aufladung der Probe wird der Manipulator, auf dem sich die Probe bei der Messung

befindet, auf ca. 370K geheizt, womit sich die Leitfähigkeit des Systems erhöht.

Damit die Probe für möglichst kurze Zeit an der Luft ist, wird der Silberleitkleber, der in der Regel mehrere Stunden zum Härten benötigt, mit einer Heizplatte im Schnellverfahren getrocknet und die Probe, sofern sie nicht gemessen wird, im Exsikkator gelagert. Die zur Messung vorgesehenen Proben werden nun auf einem Kupferträger montiert. Da man dabei die bereits festgestellte Orientierung beibehalten will, müssen eventuell Alufoliestücke zur Hilfe genommen werden, damit der Stempel, und somit auch der Kristall, seine Orientierung beibehält.

Die Probe wird dann, bevor sie in die Ultrahochvakuumanlage geführt wird, an Luft mehrfach gespalten¹, um grobe Verunreinigungen der Oberfläche zu entfernen und um gleichzeitig zu testen, ob die Probe für eine Spaltung im Vakuum geeignet ist. Der Spaltvorgang ist ganz einfach mit einem Tesafilm möglich, da die einzelnen Lagen des Kristalls nur durch relativ schwache van-der-Waals Bindungen in der c-Richtung verbunden sind. Diese Methode zur Spaltung wird dann auch im Vakuum verwendet, wobei ein Ende des Klebebands an der Wand des Load Locks befestigt wird. Dadurch gelingt es, dass bei dem Einschleusen der Probe in die Präparationskammer die oberste Schicht des Kristalls am Tesafilm haften bleibt und man eine Probe mit sauberer Oberfläche im Vakuum erhält. Alternativ besteht die Möglichkeit, auf der Probe einen Stempel mit Epoxidharz anzubringen, der im Vakuum abgebrochen wird. Dabei sollte auch die oberste Schicht des Kristalls am Stempel kleben bleiben, so dass man eine Oberfläche ohne Verunreinigungen erhält. Dieses Verfahren würde den Vorteil bieten, dass man mehrere Proben über einen längeren Zeitraum im Vakuum lagern kann.

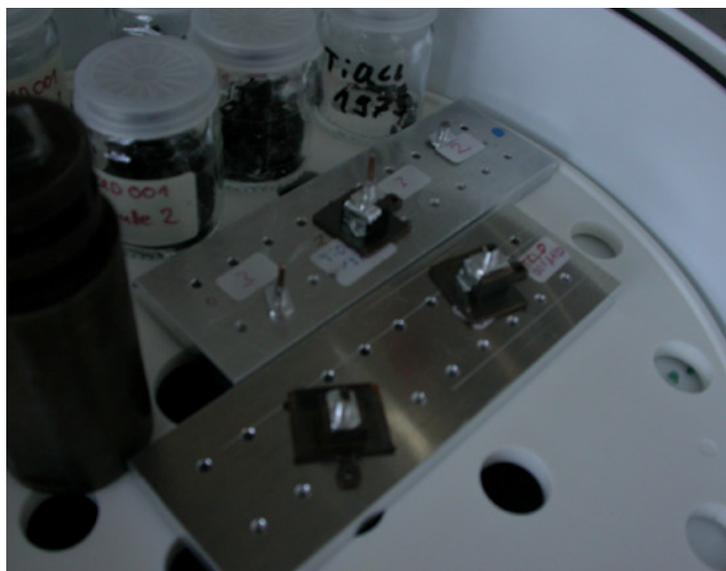


Abbildung 3.1: TiOCl Kristalle im Exsikkator. Vorne: Proben auf Aluminiumstempel mit Kupferträger. Mitte: Proben mit Epoxidharzstempel. Hinten: Glasbehältnisse mit unbenutzten Proben.

¹abziehen der obersten Kristallschicht

3.1.2 Aufbau der Ultrahochvakuumanlage und Transfer

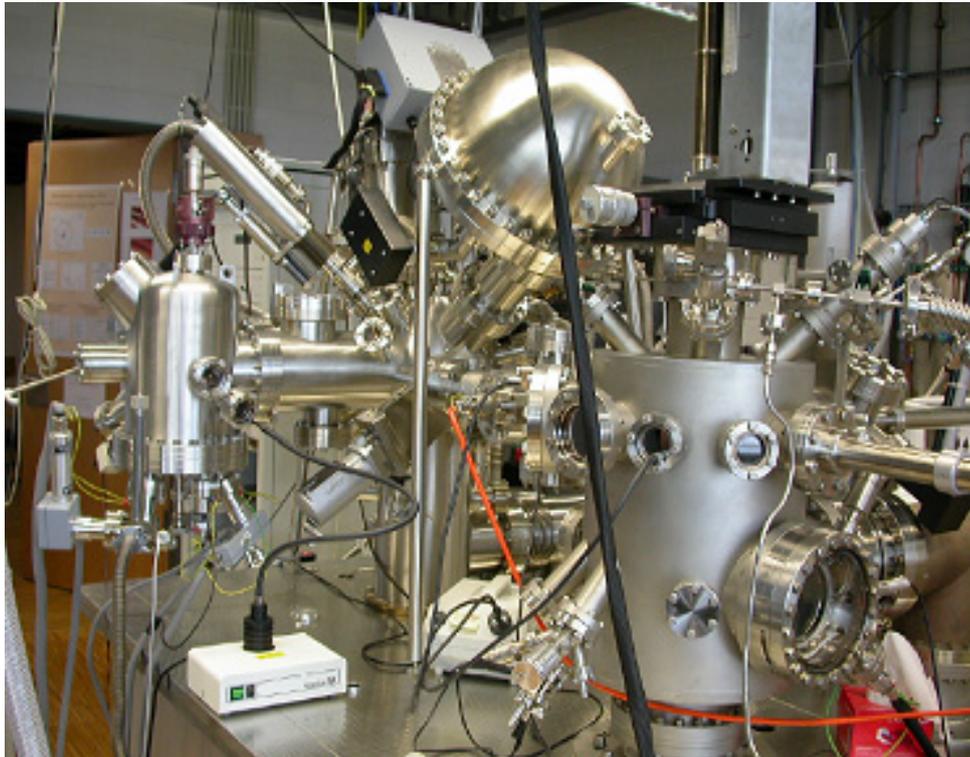


Abbildung 3.2: Ultrahochvakuumanlage der Firma Omicron. Unterteilt in drei Teile. Rechts: Load Lock. Mitte vorn: Präparationskammer. Links hinten: Hauptkammer.

Die gesamte Ultrahochvakuumanlage kann in drei Teile unterteilt werden, die jeweils durch Schleusen voneinander getrennt sind: das Load Lock, die Präparationskammer und die Hauptkammer. Das Vakuum wird dabei durch mehrere, zum Teil kombinierte, Pumpen realisiert. Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Dreschieberpumpen erzielen die mit Drehzahlen von $800 - 1500\text{Hz}$ die größte Leistung. Man erhält mit diesen Vakuumpumpen Drücke in der Größenordnung von 10^{-9}mbar . Ionengatterpumpen verbessern die Leistung, indem sie im Vakuum befindliche Fremdpartikel anziehen. Um in den Bereich von 10^{-11}mbar zu gelangen werden darüberhinaus Titan-sublimationspumpen verwendet, die letzte Fremdpartikel im Vakuum binden und herausfiltern. Der jeweils herrschende Druck wird dabei durch eine Strommessung ermittelt. Aufgrund der vorhandenen Restatome wird ein Stromfluss ermöglicht, dessen Stärke gemessen werden kann.

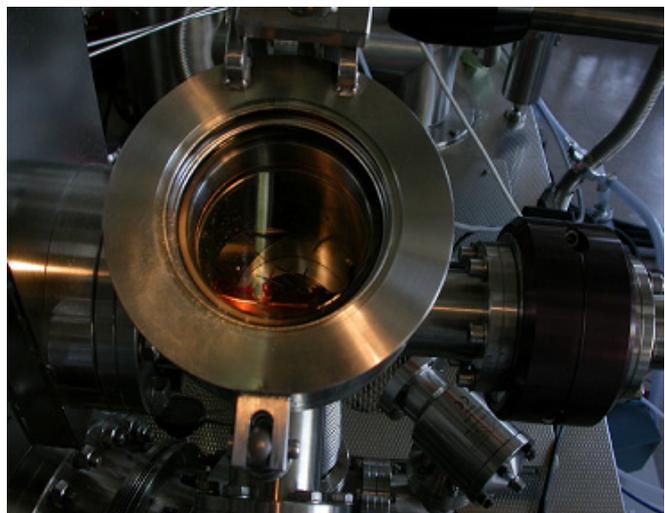


Abbildung 3.3: Load Lock mit eingebrachter Probe

Dabei hängt die Genauigkeit der Messung von dem einflussenden Strom ab.

Über das Load Lock können Proben in die Anlage gebracht werden. Bevor jedoch die Schleuse zur Präparationskammer geöffnet werden kann, muss der Druck auf einen Wert von ca 10^{-7} mbar gesunken sein, damit möglichst wenige Fremdpartikel in die Präparationskammer gelangen. Dies nimmt in der Regel mehrere Stunden in anspruch. In dieser Kammer können nun die Proben weiter behandelt oder gelagert werden. Weiterhin befindet sich dort auch eine Messapparatur zur Elektronenbeugung (LEED). In der Anlage werden die Proben auf den speziell gefertigten Trägern auf einem Transferarm befördert. In der Hauptkammer kann man dann die Träger auf dem Manipulator platzieren und mit einem angebrachten Schraubenzieher gegebenenfalls festschrauben. Anschließend kann die Probe in der PES-Anlage positioniert werden.



Abbildung 3.4: Manipulator mit Probe unter Analysator (links)

3.2 Untersuchung mittels XPS

Nachdem die Probe in der Hauptkammer positioniert und zur verbesserten Wärmeaufnahme festgeschraubt ist, erfolgt zunächst eine qualitativer Analyse mittels XPS. Dabei soll festgestellt werden, ob die Probe von ihrer grundlegenden Eigenschaft für eine UPS-Untersuchung geeignet ist. Theoretisch sollten im XPS-Spektrum nur die Atome Titan, Sauerstoff und Chlor vorhanden sein. Alle anderen Spuren würden auf eine Verunreinigung der Probe deuten. Je nach Intensität der erwünschten und der unerwünschten Atom-Peaks wird dann entschieden, ob sich die Probe für eine UPS-Untersuchung überhaupt eignet.

Bei der Analyse wird eine Röntgenröhre mit monochromatischer $Al K_{\alpha}$ -Strahlung verwendet, deren Strahlen einen Energiebereich von bis zu $1486.6eV$ abdecken. Alternativ könnte man auch die eingebaute Röhre mit $Mg K_{\alpha}$ -Strahlung verwenden, die Energien bis zu $1253.6eV$ erreicht.

Da der abgedeckte Spektrum kleiner ist und sich einige Chlor-Spektren im Grenzbereich dieser Strahlen finden lassen, bietet diese Alternative bei den Untersuchungen an TiOCl keine Option.

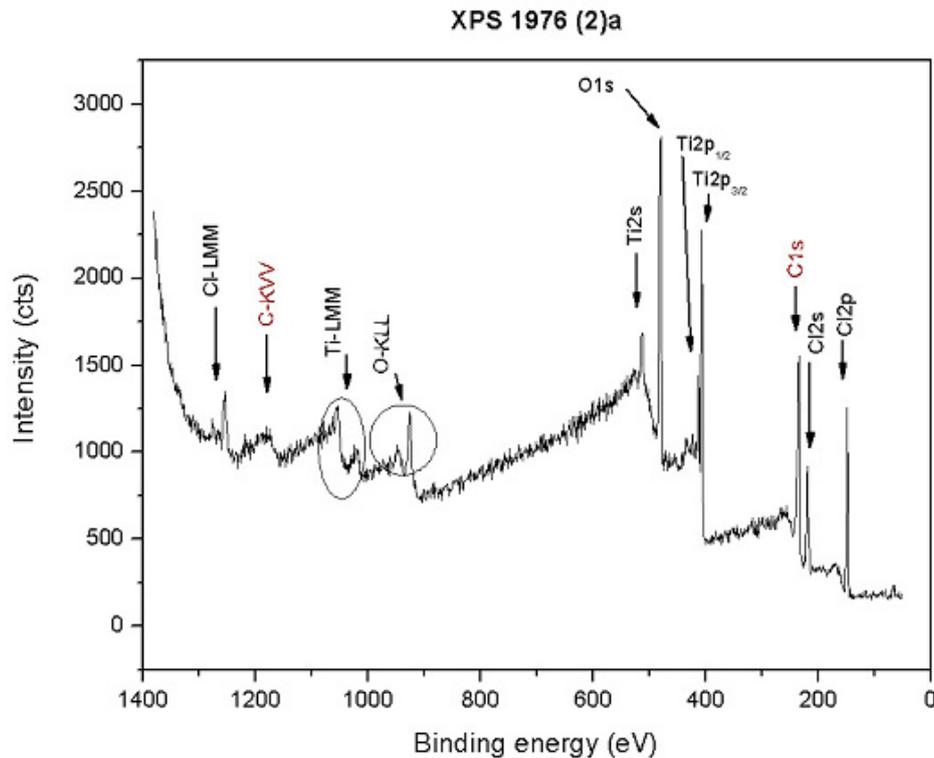


Abbildung 3.5: Mit $\text{Al } K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommenes XPS-Spektrum von TiOCl

Abbildung 3.5 stellt nun ein XPS-Spektrum dar, das mit $\text{Al } K_{\alpha}$ -Strahlung in einem Bereich von $1400 - 50\text{eV}$ aufgenommen wurde. Die detektierten Rumpfniveau-Linien können anhand eines Tabellenwerkes eindeutig den Atomen zugeordnet werden. Wie aus dem Spektrum deutlich wird, treten in diesem Fall nicht nur Rumpfniveau-Elektronen, sondern auch sogenannte Augerelektronen auf (z.B. $\text{O } KLL$, $\text{Ti } LMM$; in Abbildung 3.5 eingekreist).

Bei dem Auger-Prozess nehmen Elektronen höherer Schalen kernnahe, freie Plätze ein und strahlen dabei Energie ab. Diese Energie kann von einem anderen Elektron aufgenommen werden und ermöglicht bei hinreichender Energie ein Austreten aus der Probe. Die Energie der Augerelektronen ist in diesem Fall unabhängig von der anregenden Photonenenergie. Der Untergrund des gesamten Spektrums ergibt sich dabei aus den inelastisch gestreuten Elektronen.

Wie man dem Spektrum nun entnehmen kann, ist die vorliegende Probe nicht ganz frei von Fremdatomen. So kann man sehr deutliche Spuren von Kohlenstoff erkennen dessen Peaks im Spektrum mit rot gekennzeichnet sind. Für diese Verunreinigungen könnte es drei Ursachen geben. Erstens könnten sich im Vakuum befindliche Kohlenstoffatome auf der Probenoberfläche angelagert haben. Diese Möglichkeit ist äußerst unwahrscheinlich, da bei den herrschenden Drücken von weniger als 10^{-9}mbar eine Anlagerung einer Monolage mehr als eine Stunde dau-

ern würde (siehe Tabelle 2.1). Weiterhin ist es noch unwahrscheinlicher, dass sich im Vakuum nur Kohlenstoffatome als Fremdpartikel befinden. Man müsste demnach also auch Verunreinigungen durch andere Atome detektieren, was nicht der Fall ist. Eine andere Möglichkeit ist die Verunreinigung der Probe von Grund an, d.h. eine Bindung der C-Atome im Kristall während der Zucht oder der Lagerung. Die Mischung der Stoffe, bzw. Zucht der Kristall erfolgt in einer Argon-Atmosphäre, bzw. im Vakuum, doch ist ein vollständiger Ausschluss von Fremdpartikeln in der Regel nicht gewährleistet. In diesem Fall würde sich aber wiederum die Frage stellen, wieso gerade nur eine Verunreinigung durch Kohlenstoff erfolgt und keine anderen Atome detektiert werden können. Am wahrscheinlichsten ist die Erklärung durch Klebstoffreste vom Tesafilm die bei der Spaltung im Vakuum auf der Probenoberfläche zurückgeblieben sind. In der Regel bestehen einfache Klebstoffe aus organische Verbindungen mit natürlicher Basis. Dabei werden häufig Kohlenhydrate verwendet, die die Form $R_pC_qH_rO_s$ besitzen, wobei R hier als Platzhalter für weitere Atome in der Verbindung stehen soll.² An dieser Stelle kann man das Vorhandensein von Wasserstoff nur vermuten, weil dieser im XPS-Spektrum nicht erfasst wird. Da Rückstände in geringem Maße unvermeidlich sind, werden Proben mit Verunreinigungen wie in Abbildung 3.5 weiter für eine UPS-Untersuchung verwendet.

3.3 Untersuchung mittels UPS

3.3.1 Vorbereitung der Messung

Die elektronische Konfiguration des TiOCl ist wesentlich mehr von Interesse, als die atomare Zusammensetzung. Deswegen erfolgt nun nach der qualitativen Untersuchung mit XPS die Untersuchung der Valenzbandstruktur der Probe mittels UPS. Dabei wird eine Heliumlampe mit He II α -Strahlung als Lichtquelle verwendet. Bevor man die Lampe jedoch anschaltet, müssen die Ionengatterpumpen ausgeschaltet und der Druckmesser auf eine niedrigere Stromflussstufe gestellt werden. Andernfalls würden die Ionengatterpumpen durch die „Flut“ von He-Atomen ausgelastet und der Druckmesser einen Stromdurchschlag erleiden, was beides äußerst unerwünscht ist.

Da es keine gesonderte Anzeige gibt, wird die Intensität der He-Lampe über den Druck in der Vakuumkammer abgeschätzt. Während der Messung sollte dabei der Druck in der Kammer nicht schlechter (also größer) als 10^{-7} mbar werden, wobei es manchmal notwendig ist über 10^{-7} mbar zu gehen, damit die He-Lampe einen stabilen Photonenstrahl aussenden kann. Zunächst erfolgt eine Messung in Normal Emission³ in einem Bereich von $5 - 17 \text{ eV}$ ⁴. Dabei wird die Probe derart justiert, dass die gemessene Intensität am Detektor maximal wird. Aufgrund der Tatsache, dass die Vorrichtung zur Justage ein gewisses Spiel besitzt, ist darauf zu achten, dass die Einstel-

²Meist findet man für R Stickstoff, was das Auftreten eines Stickstoffpeaks bei einem anderen Spektrum erklären würde.

³Detektion senkrecht zur Probe. Bei der Messapparatur bedeutete dies eine Drehung des Manipulators um 53° .

⁴Hierbei handelt es sich um die kinetische Energie der Photonen. Bei der Auswertung werden diese Werte zur Bindungsenergie der Elektronen umgerechnet.

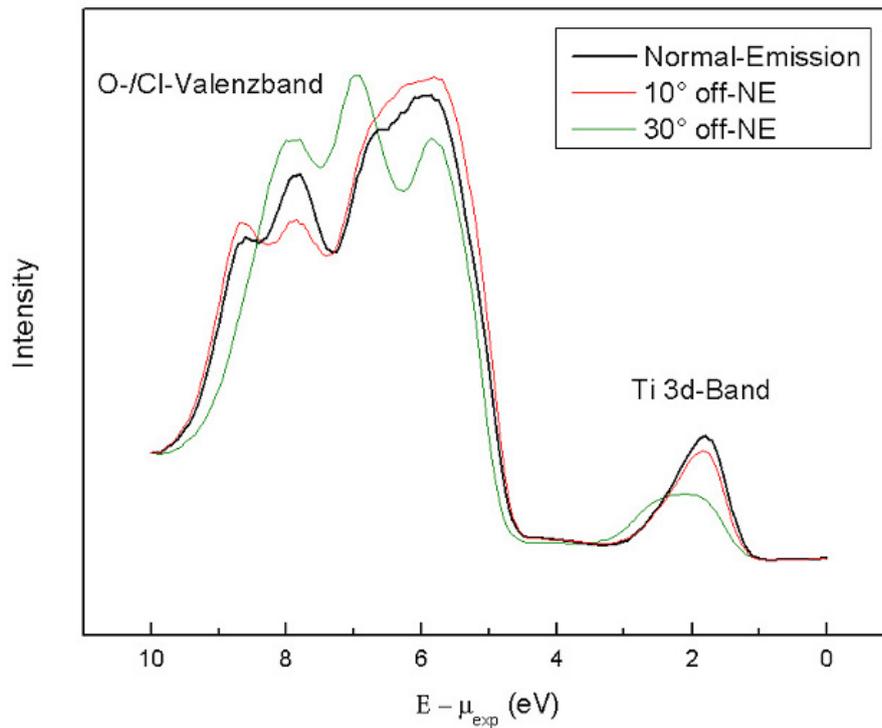


Abbildung 3.6: UPS-Spektrum an TiOCl mit deutlich erkennbaren O-/Cl-Valenzbändern und Ti 3d-Band mit elektronischer Dispersion sowie gutem Intensitätsverhältnis.

lung immer auf gleiche Art und Weise geschieht⁵. Die Position wird notiert, da man bei einer verwertbaren Probe im Anschluss eine ARPES-Messung durchführen wird. In diesem Fall versteht man unter einer „verwertbaren Probe“ eine Probe, die einen ausgeprägten Ti-Peak besitzt und eine deutliche elektronische Dispersion dieses Peaks aufweist (siehe Abbildung 3.6). Das Untergrund-zu-Peak-Verhältnis sollte bei Normal Emission ungefähr 8:1 betragen, damit abseits von Normal Emission die Intensität nicht ganz verschwindet. Ob die Probe bei einer Messung eine elektronische Dispersion aufweist, hängt ganz davon ab, ob die Orientierung, die bei der Probenpräparation eingestellt wurde, im Laufe des Transferprozesses beibehalten wurde. Führt man mehrere UPS-Messungen bei unterschiedlichen Winkeln durch, misst aber nicht entlang der b-Achse des TiOCl-Kristalls, so verändert sich nur die Intensität der jeweiligen Peaks in Abhängigkeit vom Winkel, nicht aber die Stelle des Peaks selbst. Um entscheiden zu können, inwieweit die Messung entlang der Achse erfolgt, werden in 10°-Schritten Daten aufgenommen. Das Spektrum der Probe in Abbildung 3.6 zeigt sehr schön die elektronische Dispersion und das gute Untergrund-Peak-Verhältnis des Ti 3d-Bandes, was leider nicht bei allen Proben zu beobachten ist.

⁵z.B. die Schlussposition immer durch eine Rechtsdrehung der Schrauben festlegen.

3.3.2 Die ARPES-Messung

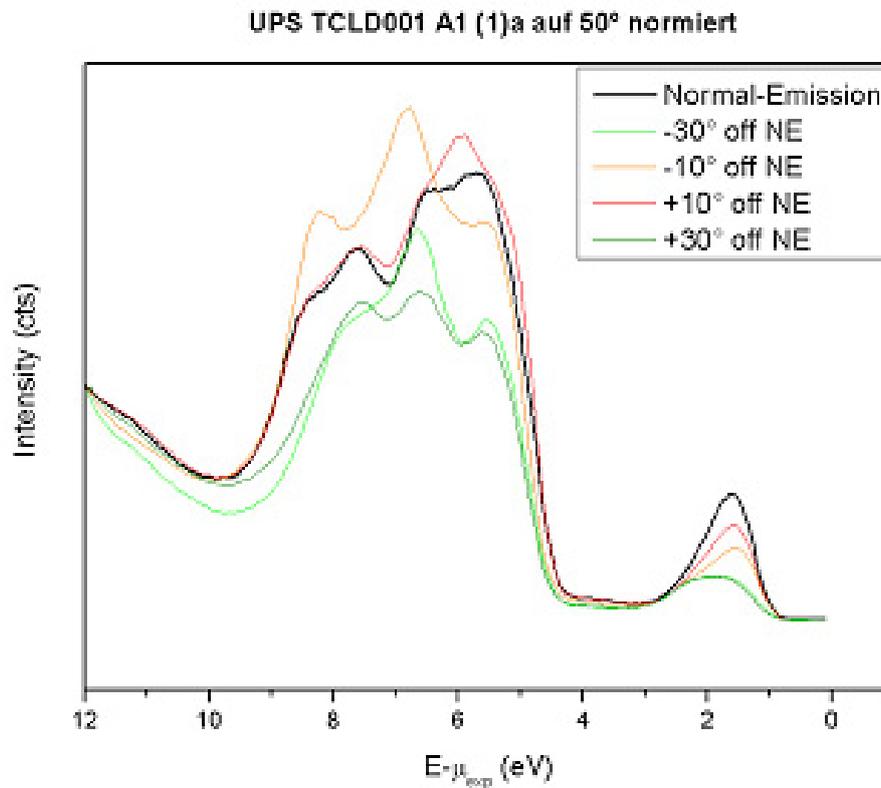


Abbildung 3.7: Vorbereitung zur ARPES-Messung von TiOCl.

Entspricht die Probe den Voraussetzungen, kann im Folgenden eine winkelaufgelöste Messung durchgeführt werden. Dabei sollen Daten im Bereich von $-30^\circ \sim +30^\circ$ um Normal Emission aufgenommen werden. Da einzelne Justagen bei jedem Winkel einen zu hohen Zeitaufwand bedeuten würden, werden zunächst in 10° Schritten um Normal Emission die Positionen protokolliert, bei denen eine maximale Intensität der Peaks vorhanden ist. Diese Daten werden daraufhin mithilfe eines Excel[®]-Programms interpoliert, womit man für andere Winkel eine Justagevorgabe erhält. Die Abweichungen von der optimalen Einstellung ist in dem Fall vernachlässigbar, da die Positionswerte sich stetig verhalten sollten. Bei der ARPES-Messung werden die Einstellungen diesen Positionswerten entnommen. Da das Verhalten des Ti-Bandes von primärem Interesse ist, wird bei der Hauptmessung neben dem oben angegebenen Bereich noch ein engeres Fenster im Bereich von $13.5 - 16.5 \text{ eV}$, in dem sich der Ti-Peak befindet, mit einer höheren Auflösung gemessen. Weiterhin wird bei einer einzelnen Winkelmessung ein Fenster mehrfach durchlaufen, damit das statistische Rauschen der Signale unterdrückt werden kann.

Nun dauert eine Messung, abhängig von den detaillierten Einstellungen, in der Regel ca. zwei Minuten. Da man sowohl das gesamte Spektrum als auch das engere Fenster mit einem ähnlichen Zeitaufwand misst und darüberhinaus noch eine gewisse Zeit für die Positionierung der Probe für den nächsten Winkel benötigt, kann man gut sechs Minuten für die Messung an einem

Winkel berechnen. Da die ARPES-Messung eine Spanne von 61° umfasst, folgt eine Gesamtdauer von ca. sechs Stunden die man mit der Apparatur beschäftigt ist. Um diesen Zeitaufwand zu minimieren gibt es Analysatoren, die Messwerte für mehrere Winkel gleichzeitig aufnehmen können. Leider war zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung ein solches Gerät im Labor nicht vorhanden.

3.3.3 Probleme bei der Messung

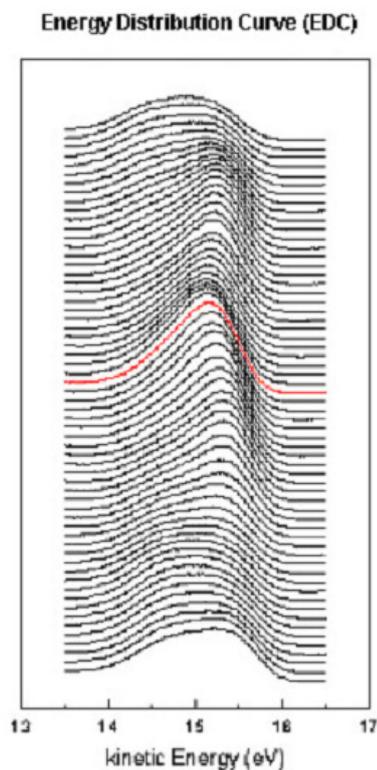


Abbildung 3.8: Energy Distribution Curve der ARPES-Spektren von TiOCl im Waterfall-Plot. Die rote Kurve stellt dabei die Messung unter Normal Emission und somit die Struktur beim Γ -Punkt des Kristalls dar. Auch zu erkennen ist die leichte Verschiebung der symmetrisch verteilten Peaks bei (nach oben) zunehmendem Winkel, was auf die Aufladung der Probe zurückzuführen ist.

che Teile vom Klebstoff zurückgeblieben sind und ob die Spaltung so erfolgte, dass der Kristall im Vakuum eine glatte Oberflächenstruktur aufweist. Rückstände vom Klebeband bedeuten eine Verunreinigung der Kristalloberfläche und eine aufgeraute Oberfläche hätte einen ungleichmäßigen Austritt der Elektronen in das Vakuum zur Folge. Würde man anstelle des Tesafilms einen

Bei der Durchführung der Messung kann es zu mehreren Problemen kommen, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Messung haben.

Eine Problematik, die bereits angesprochen wurde, stellt die Aufladung der Probe im Laufe der Messung dar. Aufgrund der - je nach Winkel - unterschiedlichen Fläche, die von dem Lichtstrahl getroffen wird, ändert sich auch die innere Aufladung der Probe. Der Silberleitkleber und das Aufheizen des Manipulatorblocks sollen dem Effekt entgegenwirken. Allerdings muss man in Abbildung 3.8 erkennen, dass mit zunehmendem Winkel die Aufladung der Probe grösser wird.

Ein weiteres Problem stellt die Spaltung der Probe im Vakuum dar, wie bei der XPS-Messung festgestellt wurde. Da nach dem Einschleusen das Klebeband aus dem Load Lock entnommen wird, kann man - je nach dem wieviel von der Kristalloberfläche auf dem Band zurückgeblieben ist - feststellen, ob die Spaltung erfolgreich gewesen ist. Was man an dieser Stelle jedoch nicht feststellen kann sind die folgenden zwei Aspekte: ob auf der Kristalloberfläche

mit Epoxidharz angebrachten Stempel verwenden, müsste man sich ebenfalls um die Rückstände und die aufgeraute Oberfläche Gedanken machen. Darüberhinaus hätte man keine Möglichkeit festzustellen, ob die Spaltung überhaupt erfolgreich war, da der Stempel bis zur nächsten Öffnung der Anlage auf dem Boden der Haupt-, bzw. Präparationskammer liegen bleibt.

Ein vergleichsweise leichtes Problem stellt die Stabilität der He-Lampe dar. Da man den Druck der He-Lampe möglichst gering hält, kann es passieren, dass sie im Laufe eines Experiment aus geht. Die Messung muss dann an der Stelle unterbrochen werden und die Lampe neu gezündet werden. Dabei versucht man möglichst die gleiche Einstellung wie vorher zu erreichen, was kaum realisierbar ist. Dementsprechend ändern sich die Intensitäten der gemessenen Werte jedes Mal, wenn die Lampe ausgegangen ist. Da die Messwerte in der anschließenden Auswertung sowieso normiert werden und somit nur der Verlauf und nicht die Absolutwerte der Messung von Bedeutung sind, handelt es sich hierbei nur um einen lästigen Nebeneffekt. Würde man den Druck des Heliums erhöhen, könnte man sicherlich einen stabileren Betrieb der Lampe gewährleisten. Dies hätte allerdings eine erhebliche Verschlechterung des Drucks in der Vakuumkammer zur Folge, was indirekt auch das nächste Problem darstellt.

Selbst bei einem Druck von 10^{-9} mbar, was beim Betrieb der He-Lampe traumhaft wäre, lagern sich auf der Probenoberfläche nach sechs Stunden einige Monolagen von Restatomen an. Das führt zwangsläufig zu einer Verschlechterung der Messergebnisse im Laufe der Zeit. Solange der ungefähre Verlauf des Spektrums erhalten bleibt, kann man mit einer Nachbearbeitung der Daten die Messwerte noch verwenden, doch muss dabei berücksichtigt werden, dass bei einer Verringerung der Intensität sich das Untergrund-Peak-Verhältnis verschlechtert und somit die Effekte des Rauschens zunehmen. Deswegen ist es zwingend notwendig zum Abschluss einer Messung die Reproduzierbarkeit der vorherigen Messdaten zu prüfen. Sind die Abweichungen zu den vorher gemessenen Daten zu groß, bedeutet es, dass die Veränderung der Kristalloberfläche so stark war, dass die Daten nicht verwertet werden können.

3.3.4 Auswertung der ARPES-Messung

Ungeachtet der auftretenden Probleme gewinnt man in der Regel bei einer Messung verwertbare Daten, die im Anschluss bearbeitet und ausgewertet werden müssen. Da man nicht davon ausgehen kann, dass die He-Lampe über mehr als sechs Stunden hinweg gleichmäßig leuchtet und die Intensität der Elektronen am Detektor gleich ist, müssen die Messwerte normiert werden, damit sie untereinander vergleichbar sind. Dabei gibt es sicherlich verschiedene Methoden, wobei die Normierung auf die Daten von Normal Emission am sinnvollsten erscheint. Bei dem Vorgang werden zunächst für $E - \mu_{exp} = 0$ die Werte der Messung durch Addition einer Konstanten auf das gleiche Niveau von den Werten bei Normal Emission gebracht. Daraufhin erfolgt durch Multiplikation des Verhältnisses der Daten ein Angleich der Anfangswerte. Nun ist man in der Lage die Werte der einzelnen Winkelmessungen untereinander zu vergleichen (siehe auch Abbildungen 3.6 und 3.7).

Nachdem die Messdaten normiert wurden, kann man unterschiedliche Darstellungsformen wäh-

len. Eine häufig verwendete Darstellungsmethode ist die des Waterfall-Plots (siehe Abbildung 3.8). Dabei werden alle Messungen untereinander aufgezeigt, so dass man einen Gesamtüberblick über alle Messungen auf einmal hat. Das gleiche Resultat erhält man bei einer Falschfarbendarstellung, wie in Abbildung 3.9 gezeigt wird. Bei dieser Anschauung werden ebenfalls alle Messdaten auf einmal dargestellt, wobei hier die Intensitäten der einzelnen Messungen durch eine Unterscheidung der Farbtöne erfolgt.

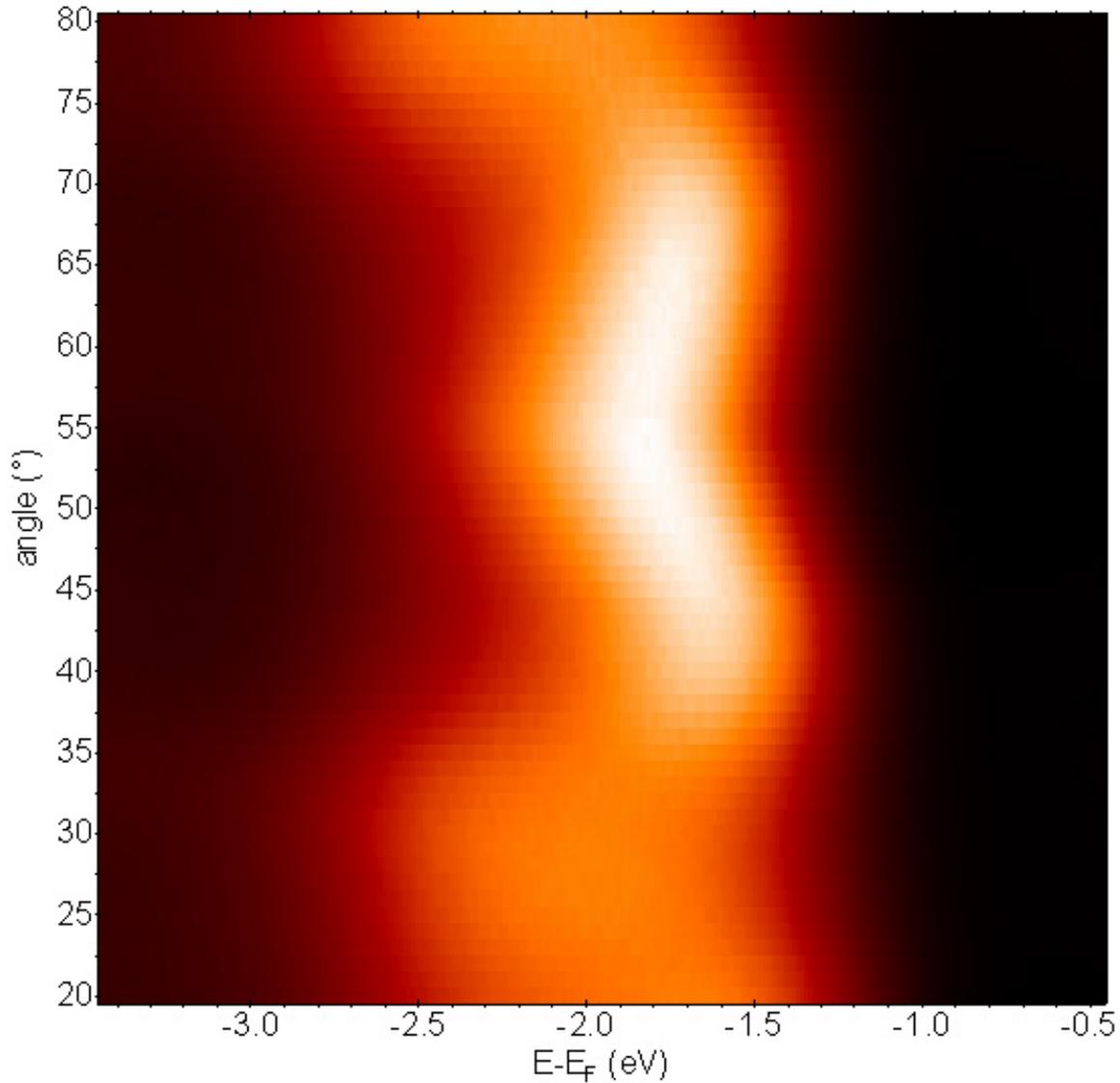


Abbildung 3.9: Falschfarbendarstellung einer ARPES-Messung von TiOCl entlang der b-Achse. Dabei entsprechen 53° auf der Winkel-Achse Normal Emission. Je heller die Farbgebung, desto stärker die Intensität.

In den Abbildungen 3.9 und 3.8 kann man deutlich die elektronische Dispersion der Kurve erkennen. Diese spricht für den quasi-eindimensionalen Charakter der b-Achse von TiOCl. Weiterhin

deutet der symmetrische Verlauf der Kurven um Normal Emission an, dass man sich bei der Messung tatsächlich beim Γ -Punkt befindet.

Was bei den graphischen Darstellungen bisher nicht berücksichtigt wurde ist die Aufladung der Probe. Wie bereits unter Abschnitt 3.3.3 bemerkt wurde, lässt sich aus den Abbildungen 3.9 und 3.8 eine Verschiebung der Kurven nach links mit zunehmendem Winkel entnehmen. Da die Aufladung symmetrisch um den Γ -Punkt ist, kann man die Verschiebung der jeweiligen Maxima in gleicher Entfernung vom Γ -Punkt betrachten und durch den Mittelwert ausgleichen. Wegen diesen isolierenden Eigenschaften ist es auch bisher nicht möglich gewesen die Untersuchung des Materials bei tieferen Temperaturen durchzuführen.

Ein bemerkenswerter Aspekt der Ergebnisse ist die Tatsache, dass die spektrale Dispersion von TiOCl theoretisch nicht erklärt werden kann. Dabei kann weder die reine Bandtheorie, die sowieso einen metallisches Verhalten des Materials vorhersagt, noch eine komplizierterer LDA+U-Ansatz diese Erscheinung plausibilisieren. Lediglich beim Vergleich mit Spektren des eindimensionalen Ein-Band-Hubbard-Modells konnte man teilweise Übereinstimmungen erkennen, die jedoch nicht zu einer befriedigenden Erklärung der Phänomenologie führten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in dem vorigen Kapitel ausführlich beschrieben, wurde anhand der Untersuchungen an TiOCl die elektronische Dispersion deutlich gemacht. Diese ist ein eindeutiger Nachweis für den quasi-eindimensionalen Charakter vom Material entlang der b-Achse. Da nun genügend Daten vorhanden sind, ist man in der Lage die vorhandenen TiOCl-Kristalle weiter zu behandeln.

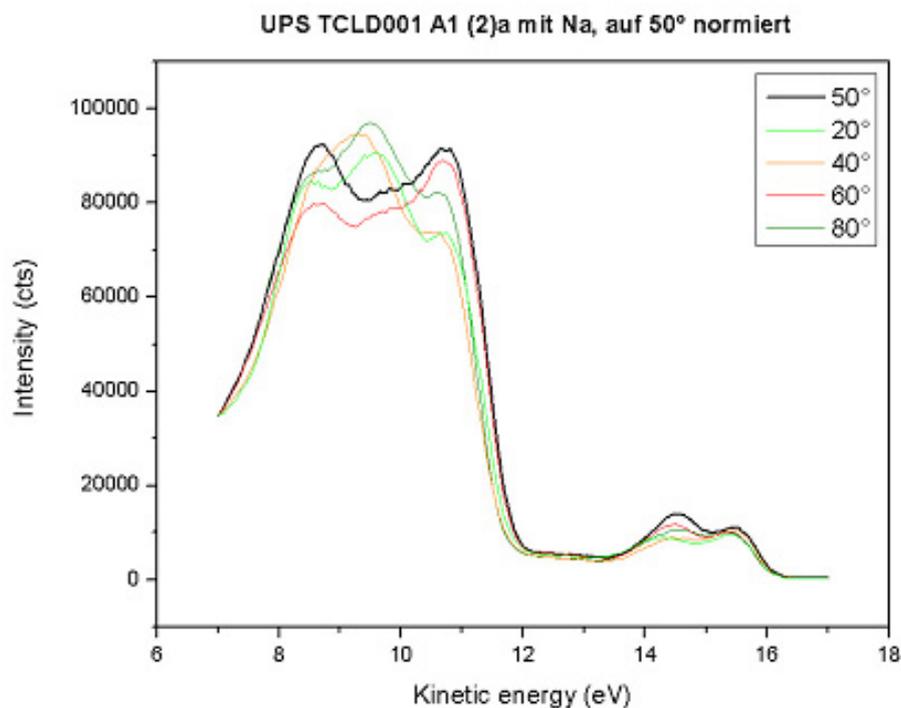


Abbildung 4.1: Erste Messungen an TiOCl(Na), das für kurze Zeit mit Natrium interkaliert wurde.

Dabei gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten die elektronische Struktur zu beeinflussen. Zum einen kann die chemische Substitution mit einem anderen Element erfolgen. Dieses Verfahren ist allerdings relativ zeitaufwendig und benötigt einige Erfahrungswerte, an denen man sich orientieren kann. Eine wesentlich einfachere Methode stellt jedoch die Interkalation mit Alkaliatomen dar. Man kann die Probe vor Schiffchen bringen die mit dem entsprechenden Atom, in diesem Fall Natrium, gefüllt sind. Durch das Angelegen einer Spannung diffundieren die Natriumatome von den Schiffchen in das Vakuum und lagern sich in dem Probenmaterial an. Untersucht man im Anschluss daran die verwendete Probe mittels XPS, so kann man einen

deutlichen Na-Peak detektieren. Auch die UPS-Untersuchung von dem Material ist vielversprechend, da man an eine eindeutige Veränderung des Ti-Peaks (siehe Abbildung 4.1) erkennen kann. Dies näher zu untersuchen wird eine weiterführende Aufgabe in diesem Themenbereich sein.

Rückblickend kann man sagen, dass das sechswöchige Projektpraktikum einen tieferen Einblick in die aktuelle Forschung ermöglicht hat als anfangs erwartet. Man wurde bei der Arbeit nicht nur mit einer aktuellen Thematik konfrontiert und konnte die bisher nur theoretisch bekannten Messverfahren und physikalischen Effekte vor Ort beobachten, sondern hatte auch die Gelegenheit an der, durchaus als angenehm zu beschreibenden, Atmosphäre eines Lehrstuhls teilzuhaben. Daher war man in dem Zeitraum nicht nur mit der gegebenen Thematik beschäftigt und konnte auch in anderen Themengebieten wie z.B. Rastertunnelmikroskopie eigene Erfahrungen sammeln, was sicherlich der Erweiterung des eigenen Sichtfeldes dienlich war.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip der Photoelektronenspektroskopie - [01]	3
2.2	Energieverteilung der Photoelektronen [01]	3
2.3	Universelle Kurve	4
2.4	Vergößerung der Oberflächensensitivität bei Steigerung des Messwinkels - [07] . .	5
2.5	Schema einer ARPES-Messung an Probe mit und ohne Orientierung - [02]	6
2.6	Übergang des Elektronenstrahls von Kristall zu Vakuum - [01]	6
2.7	Schematische Darstellung der Übergänge in einem Mott-Isolator	7
2.8	Erweiterung des Bändermodells durch die Hubbard Bänder	8
2.9	Kristallstruktur von TiOCl - [04]	9
3.1	TiOCl Kristalle im Exsikkator. Vorne: Proben auf Aluminiumstempel mit Kupferträger. Mitte: Proben mit Epoxidharzstempel. Hinten: Glasbehältnisse mit unbenutzten Proben.	12
3.2	Ultrahochvakuumanlage der Firma Omicron. Unterteilt in drei Teile. Rechts: Load Lock. Mitte vorn: Präparationskammer. Links hinten: Hauptkammer.	13
3.3	Load Lock mit eingebrachter Probe	13
3.4	Manipulator mit Probe unter Analysator (links)	14
3.5	Mit $Al K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommenes XPS-Spektrum von TiOCl	15
3.6	UPS-Spektrum an TiOCl mit deutlich erkennbaren O-/Cl-Valenzbändern und Ti 3d-Band mit elektronischer Dispersion sowie gutem Intensitätsverhältnis.	17
3.7	Vorbereitung zur ARPES-Messung von TiOCl.	18
3.8	Energy Distribution Curve der ARPES-Spektren von TiOCl im Waterfall-Plot. Die rote Kurve stellt dabei die Messung unter Normal Emission und somit die Struktur beim Γ -Punkt des Kristalls dar. Auch zu erkennen ist die leichte Verschiebung der symmetrisch verteilten Peaks bei (nach oben) zunehmendem Winkel, was auf die Aufladung der Probe zurückzuführen ist.	19
3.9	Falschfarbendarstellung einer ARPES-Messung von TiOCl entlang der b-Achse. Dabei entsprechen 53° auf der Winkel-Achse Normal Emission. Je heller die Farbgebung, desto stärker die Intensität.	21
4.1	Erste Messungen an TiOCl(Na), das für kurze Zeit mit Natrium interkaliert wurde.	23

Tabellenverzeichnis

2.1	Zeit zur Bildung einer Monolage von Restgas-Adsorbaten in Abhängigkeit vom Druck - [03]	5
-----	---	---

Literaturverzeichnis

- [01] S. HÜFNER, *Photoelectronspectroscopy*, Springer, Berlin u.a., 2. Auflage, 1996
- [02] R. CLAESSEN, *Photoelectron Spectroscopy of Correlated Electron Systems*, Universität Würzburg, August 2005
- [03] R. CLAESSEN, *Vorlesung zur Experimentalphysik I/II*, Universität Würzburg, Juli 2006
- [04] T. SAHA-DASGUPTA *et al*, *Europhys. Lett.* **67**, 63, 2004
- [05] R. RÜCKKAMP *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097203, 2005
- [06] M. HOIKINS *et al*, *Phys. Rev. B* **72**, 125127, 2005
- [07] WIKIPEDIA, www.de.wikipedia.org, Mai 2006
- [08] U. SCHWINGENSCHLÖGL, *Photoemissionsspektroskopie an quasi-eindimensionalen organischen Metallen*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, April 2001
- [09] M. SHAZ ET AL., *Physical Review B* **71**, 100405(R), 2005